

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52—95636

⑪Int. Cl.².
C 07 C 131/08

識別記号

⑫日本分類
16 C 852
16 C 86

庁内整理番号
6956—43
6742—43

⑬公開 昭和52年(1977)8月11日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭オキシム誘導体の製造方法

⑮特 願 昭51—11570
⑯出 願 昭51(1976)2月5日
⑰発 明 者 内山芳雄
高岡市中川本町13—12
同 佐脇幹雄
高岡市白金町8—1
同 中島正

高岡市開発本町264
⑱発 明 者 早川公一
神奈川県中郡大磯町国府本郷11
33—1
⑲出 願 人 日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号
⑳代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

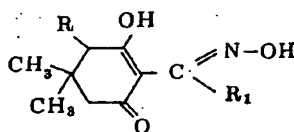
明 細 書

1. 発明の名称

オキシム誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

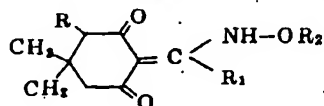
1 一般式



(式中Rは水素原子または低級アルコキシカルボニル基を、R₁は低級アルキル基を示す。で表わされる化合物に一般式 R₂ X

(式中R₂は低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を、Xはハロゲン原子を示す。)

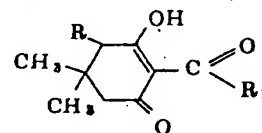
で表わされる化合物をアルカリの存在下に反応せしめることを特徴とする一般式



(式中R、R₁およびR₂は先に定義したものと同一の意味を有する。)で表わされる化合物の製造方法。

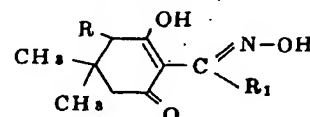
2 アルカリが水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 一般式



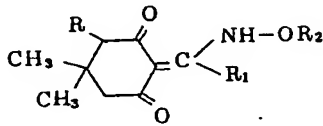
(式中Rは水素原子または低級アルコキシカルボニル基を、R₁は低級アルキル基を示す。)

で表わされる化合物にヒドロキシルアミンまたはその無機酸塩をアルカリの存在下に反応せしめて得られる一般式



(式中RおよびR₁は先に定義したものと同一の意味を有する。)

で表わされる化合物に、さらに一般式 R_2X (式中 R_2 は低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を、 X はハロゲン原子を示す。) で表わされる化合物をアルカリの存在下で反応せしめることを特徴とする一般式



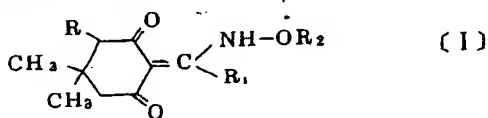
(式中 R , R_1 および R_2 は先に定義したものと同一の意味を有する。)

で表わされる化合物の製造方法。

4. アルカリが水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は一般式



(式中 R および R_1 は前記と同一の意味を表わす。)

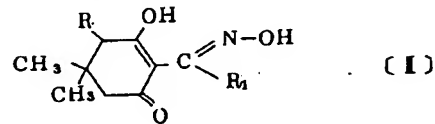
で示される2-アシル-3-ヒドロキシ-2-メチルシクロヘキサノン-1-オンにアルカリの存在下にてヒドロキシルアミンまたはその無機酸塩を反応せしめて得られる前記一般式 (I) で示されるオキシムに低級アルキルハライド、低級アルケニルハライドまたは低級アルキニルハライドをアルカリの存在下に反応せしめることを特徴とする前記一般式 (I) で示される化合物の製造方法である。

本発明方法により得られる前記一般式 (I) で示される

2-(1-(アルコキシアミノ、アルケニルオキシアミノまたはアルキニルオキシアミノ)アルキリデン)-5,5-ジメチルシクロヘキサノン-1,3-ジオンは除草剤として有用であることが知られており(ドイツ公開公報第2439104)、本発明の目的とするところは該化合物を高収率かつ工業的に有利に得ることである。

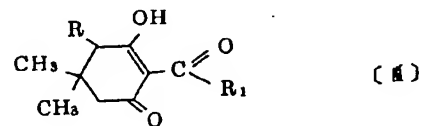
(式中 R は水素原子または低級アルコキシカルボニル基を、 R_1 は低級アルキル基を、 R_2 は低級アルキル基、低級アルケニル基または低級アルキニル基を換わす。)

で示される化合物の製造方法に関するものであり、詳しくは一般式



(式中 R および R_1 は前記と同一の意味を表わす。)

で示されるオキシムに低級アルキルハライド、低級アルケニルハライドまたは低級アルキニルハライドを反応せしめることを特徴とする前記一般式 (I) で示される化合物の製造方法および一般式



本発明者らは該化合物を得る目的で種々検討を行つたところ、前記一般式 (II) で示される2-アシル-3-ヒドロキシ-2-メチルシクロヘキサノン-1-オンにヒドロキシルアミンを反応せしめることにより、高収率でオキシム (II) を得ることを発見し、さらにこれに低級アルキルハライド、低級アルケニルハライドまたは低級アルキニルハライドを反応せしめることにより目的とする化合物 (I) を有利に得ることに成功し、本発明を完成した。

本発明方法の実施に際しては一般式 (II) で示される原料化合物を水またはアルコール類などの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶媒中に溶解し、この溶液にカセイソーダ、カセイカリなどのアルカリおよびヒドロキシルアミンまたはその無機酸塩を添加して反応せしめる。一般式 (II) で示される化合物としては次のものがあげられる。

2-ブタノイル-5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-メトキシカルボニル-2-シクロ

ヘキセン-1-オン,

2-ブタノイル-5,5-ジメチル-4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン,

2-ブタノイル-5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン,

5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-メトキシカルボニル-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン,

5,5-ジメチル-4-エトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン,

5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-2-プロピオニル-2-シクロヘキセン-1-オン,

またもう一方の反応試薬であるヒドロキシルアミンは水溶液として、また無機酸塩として用いられる。無機酸塩としては塩酸塩、硫酸塩などが適当である。さらに、ヒドロキシルアミンを生成する物質例えば $H_2N-O-SO_3HNa$ なども使用可能である。

以上の如くして得られたオキシム(II)をアルコール、アセトン、などの有機溶媒に溶かし、これにカセイソーダ、カセイカリなどのアルカリを添加してオキシム(II)をアルカリ金属塩とする。次いでエチルプロマイド、エチルクロライド等の低級アルキルハライド；アリルプロマイド、アリルクロライド等の低級アルケニルハライドまたはプロピギルプロマイド、プロピギルクロライド等の低級アルキニルハライドを加え、室温もしくは加温して攪拌することにより目的化合物(I)を得る。

反応後は例えば反応混合物を大量の水中に投入した後、有機溶媒による抽出などにより目的化合物(I)を得る。

次に本発明方法を実施例において説明する。
実施例1

2-ブタノイル-5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-メトキシカルボニル-2-シクロヘキセン-1-オン(IV) 13.4gをエタノール 40mlに溶かし、3.1gカセイソーダ水溶液 14.6

反応は冷却下でも加熱下でもよく、加熱下では1~数時間、冷却下においては数時間以上を要することもある。

本発明方法においては反応系中に存在するアルカリの量により副反応の発現が著しい場合もある。その場合の副生成物としては閉環反応によるオキサゾール、イソオキサゾール誘導体など、前記一般式においてRが低級アルコキシカルボニル基を示す場合には脱カルボアルコキシ化反応などが主なものである。

本発明者らはこの反応条件について種々検討したところ、アルカリの添加量が少ない場合にはこれら副生成物の生成が多く、逆に多すぎる場合には主反応速度が遅いことを見出した。

最適のアルカリ添加量は出発原料のモル数の当量(エタノール中)の1.3~1.5倍(カセイソーダ水溶液)が適当である。

反応後はアルカリ性下にて有機溶媒により未反応原料副生成物等の除去を行うことができ、水層を酸性にすることによりオキシム(II)を結晶として得ることができる。

9を加えた後、ヒドロキシルアミン 4.3gを水 10mlに溶かしたものを加えた。この反応混合物を室温にて攪拌下に1時間保ち、次に50℃前後に加温して6時間攪拌を続けた。反応混合物をクロロホルムと浸とう後、水層を分取し、これに濃塩酸を加えて酸性にして白色結晶の沈殿をみた。この結晶を分別しヘキサンので洗浄してIVのオキシム 10gを得た。(m.p. 110~111℃)分解。

得られたオキシム 2.83gを20mlのアセトンに溶かし、26.6gカセイソーダ水溶液 1.42gを添加してアリルプロマイド 1.45gを加えて室温で4時間攪拌した。反応混合物に水を加えてクロロホルム抽出、クロロホルム層をカセイソーダ水溶液で抽出、水層は塩酸酸性にした後クロロホルム抽出した。同様にアルカリ抽出の水層をも塩酸酸性とし、クロロホルム抽出した。クロロホルム層を集め、クロロホルムを留去して、3gの2-(1-(アリルオキシアミノ)ブチリデン)-5,5-ジメチル-4-メトキシカルボニルシクロヘキサン-1,3-ジ

オンを得た。 $(n_D^{25} 1.5114, d_{4}^{25} 1.5065)$ 。

実施例 2

2-ブタノイル-5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン(V)
10.5gをエタノール50mlに溶かし、水冷却下でこれにカセイソーダ3.3gを水15mlに溶かしたものの、次いでヒドロキシルアミン塩酸塩4.3gを水10mlに溶かしたものを滴下した。室温下で2.5時間攪拌した後放置した。翌日クロロホルムと浸とう後、水層を酸析、次いでクロロホルムで抽出し、クロロホルムを留去してVのオキシム8gを得た。 $(m.p. 115-116^\circ C)$ 分解
~ ; n.m.r. スペクトル δ 1.05 ppm (S:6H), δ 1.1 ppm (f:3H), δ 1.4-1.9 ppm (m:2H), δ 2.4 ppm (S:4H), δ 2.8-3.3 ppm (m:2H), δ 1.1 ppm (S:2H); i.r. スペクトル 3160 cm^{-1} m, 1590 cm^{-1} S 得られたオキシム2.4gをアセトン21gに溶解し、これにカセイソーダ0.44gを水1.7gに溶かしたものを加えさらにアリ

ルプロマイド1.6gをアセトン4.5gに溶かしたものを加えた。室温で3時間攪拌した後、アセトンを留去し水20ml加えてクロロホルム抽出をした。クロロホルム層、水層をそれぞれ実施例1に準じて処理し2.4gの2-[1-(アリルオキシアミノ)ブチリデン]-5,5-ジメチルシクロヘキサノン-1,3-ジオンを得た。

$(n_D^{21} 1.5092)$

実施例 3

実施例1で得られた2-ブタノイル-5,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-メトキシカルボニル-2-シクロヘキセン-1-オンのオキシム4.25g(0.015モル)をエタノール30ml中に溶解した溶液に、室温、攪拌下、苛性ソーダ0.6g(0.015モル)を含むエタノール溶液20mlを加え、次いでエチルプロマイド327g(0.03モル)を約10分を要して滴加。そのまゝ室温で24時間攪拌を続けた後、減圧濃縮して約15mlの残渣を100mlの水に注加。26.6%苛性ソーダ水溶液でpH11にした後、

メチルクロライドで不要物を抽出除去し、水層を濃塩酸で氷冷下中和し、次いでメチルクロライドで抽出。メチルクロライド抽出液を濃縮乾涸し、残渣にn-ヘキサン50mlを加え、振盪して、n-ヘキサン層を傾斜して集め減圧濃縮乾涸。残渣に屈折率 $n_D^{25} 1.5005$ を有する36gの2-[1-(エトキシアミノ)ブチリデン]-5,5-ジメチル-4-メトキシカルボニル-シクロヘキサノン-1,3-ジオンを得た。(収率80%)。

実施例 4

苛性ソーダ5g(0.125モル)を含む水溶液200ml中に5,5-ジメチル-2-プロピオニル-シクロヘキサノン-1,3-ジオン19.6g(0.1モル)を加える。攪拌下、50℃に保ちながらヒドロキシルアミン塩酸塩13.9g(0.2モル)を含む90ml水溶液と10%苛性ソーダ水溶液をpH8.0~9.0に保ちながら同時滴加する。滴加時間約1時間を要した。後処理は実施例1と同様にして分解点97.0~97.5℃の白

色針状晶13.9g(収率65%)の5,5-ジメチル-2-[1-(ヒドロキシアミノ)プロピリデン]-シクロヘキサノン-1,3-ジオン(オキシム体)を得た。

n-プロピルプロマイド3.7g(0.03モル)を含むエタノール50ml溶液に、前に得られたオキシム体6.4g(0.03モル)と苛性ソーダ1.5g(0.038モル)を含む予め調製したエタノール溶液40mlを室温、攪拌下30分を要して滴下し、滴下終了後も攪拌、室温1時間、50℃3時間反応せしめた後、減圧濃縮して約15mlの残渣を100mlの水に注加。26.6%苛性ソーダ水溶液でpH11にした後、メチルクロライドで不要物を抽出除去し、水層を濃塩酸で氷冷下中和し、次いでメチルクロライドで抽出。メチルクロライド抽出液を濃縮乾涸し、残渣にn-ヘキサン50mlを加え、振盪して、n-ヘキサン層を傾斜して集め減圧濃縮乾涸し、屈折率 $n_D^{25} 1.4996$ の2-[1-(プロポキシアミノ)プロピリデン]-5,5-ジメチル

シクロルヘキサノン-1,3-ジオン 6.3 g を得た。

(収率 82%)

実施例 5

実施例 4 と同様にして得られた 5,5-ジメチル-2-(1-ヒドロキシアミノプロピリデン)シクロヘキサノン-1,3-ジオン (オキシム体) 5.3 g (0.025 モル) をエタノール 80 ml に溶解した溶液に、実施例 4 に準じて苛性ソーダ 1.2 g (0.03 モル) を含むエタノール溶液 20 ml を加え、次いでブチルプロマイド 4.1 g を反応せしめた後、同様に処理して屈折率 n_D^{20} 1.5021 を有する 2-[1-(ブトキシアミノ)プロピリデン]-5,5-ジメチルシクロヘキサノン-1,3-ジオン 4.9 g を得た。(収率 73%)

出願人 日本曹達株式会社

代理人 伊 藤 晴 之

横 山 吉 美

